

**METHOD OF PRODUCING TONER BY POLYMERIZATION**

**Publication number:** JP2001117272 (A)

**Publication date:** 2001-04-27

**Inventor(s):** SATO KAZUHIRO; FUJINO TAKEO; OGUCHI TERUO

**Applicant(s):** NIPPON ZEON CO

**Classification:**

- International: **B01F7/16; G03G9/087; B01F7/16; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/087; B01F7/16**

- European:

**Application number:** JP19990299138 19991021

**Priority number(s):** JP19990299138 19991021

**Abstract of JP 2001117272 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of producing an electrophotographic toner excellent in the safeness for the environment with <70 ppm residual polymerizable monomers. **SOLUTION:** The amount of the residual polymerizable monomers in the electrophotographic toner is decreased by subjecting a dispersion liquid of polymerized particles obtained after suspension polymerization to the treatment by reduced pressure stripping under a specified stirring condition.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-117272

(P2001-117272A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 G 9/087		B 0 1 F 7/16	Z 2 H 0 0 6
B 0 1 F 7/16		C 0 3 G 9/08	3 8 4 4 G 0 7 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-299138

(22) 出願日 平成11年10月21日 (1999.10.21)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 佐藤 一宏

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 13

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 藤野 竹生

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 13

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 小口 照男

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 13

本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム (参考) 2H005 AA01 AB06 AB09 CA04 EA07

4G078 AA03 AB11 BA05 DA01 EA20

(54) 【発明の名称】 重合法トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 残留重合性単量体が70ppm未満の環境安全性に優れた電子写真用トナーの製造方法を提供する。

【解決手段】 懸濁重合後に得られる重合体粒子分散液を特定の攪拌条件下での減圧ストリッピング法で処理して、電子写真用トナー中の残留重合性単量体量を低減する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤と重合性単量体とからなる重合性単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合して重合体粒子の分散液を得る工程と、当該分散液を攪拌しながら重合体粒子中の揮発性物質を除去する工程とを含み、前記攪拌に用いる攪拌翼の一部が、攪拌中の分散液面に突出していることを特徴とする重合法トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真の現像に用いられるトナーの製造方法に関し、更に詳しくは、残留重合性単量体が少なく、環境安全性に優れた電子写真用トナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に電子写真用トナーは、結着樹脂を着色剤、帯電制御剤、離型剤などと混練、粉碎、分級して得られる粉碎法トナーと、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等の混合物を懸濁重合、乳化重合、分散重合などの方法で重合した微粒子として得られる重合法トナーに大別される。何れの手法でも重合工程で完全に重合性単量体を反応させることは困難であり、僅少の未反応重合性単量体がトナー中に残留してしまう。重合性単量体の残留したトナーを静電画像形成装置で使用すると、画像定着時の加熱等により残留重合性単量体がトナー中から揮発して作業環境を悪化させたり、不快な臭気を発生させる。また、残留重合性単量体の多い電子写真用トナーは、保存中にブロッキングが発生しやすい、画像定着時にオフセットしやすい、静電画像現像装置の部材上にフィルミングしやすいなどの問題がある。

【0003】粉碎法トナーの場合は、結着樹脂の製造段階で残留重合性単量体を除去するため、着色剤、帯電制御剤、離型剤などの影響を受けることがないので、残留重合性単量体の低減は比較的容易である。一方、重合法トナーでは、着色剤、帯電制御剤、離型剤などを含んだ樹脂から残留重合性単量体を除去しなければならないが、重合性単量体はこれらの成分に吸着され易く、結着樹脂のみからの場合に比較して、残留重合性単量体の低減が困難である。特に近年低温での定着が可能な重合法トナー（低温定着トナー）に対する要求が高まっているが、このような低温定着トナーにおいて、凝集を防止しつつ残留重合性単量体を低減することは著しく困難である。

【0004】重合法トナーの重合反応後の一般的な工程には、洗浄工程、脱水工程及び乾燥工程がある。重合法トナー中の残留重合性単量体などの揮発性物質を減らすために、こうした重合反応後の工程で揮発性物質除去処理をすることが多く検討されている。具体的には、

(1) 脱水工程前の分散液中にある重合法トナーの分散液に飽和蒸気を吹き込むこと（特開平5-100485

号公報）、(2) 脱水工程後、乾燥工程前の重合法トナーに気体を注入しながら真空乾燥を行う方法（特開平10-207122号公報）、(3) 乾燥工程後の重合法トナーを減圧加熱処理する方法（特開平7-92736号公報）などが知られている。これらのうち脱水工程前の揮発性物質除去は効率が良いので好ましい。

【0005】脱水工程前に揮発性物質を除去する工程では、分散液の気-液界面での発泡と、それに伴う除去能力の低下や、粒子の凝集といったトナー品質への悪影響がしばしば問題になる。その対策として、液表面に水系媒体を噴霧しながらストリッピング処理を行ったり、消泡剤を添加してストリッピング処理を行うことで処理中の泡の発生を抑制する。しかしながら、前者はストリッピング中の水系媒体量の増加により水系媒体除去に必要なエネルギーコストが増大する傾向となり、後者は製品中に残留した消泡剤がトナー粒子の表面特性を変化させ、帯電低下、抵抗低下といった物性への悪影響を及ぼすことがあった。

【0006】このように、従来から重合法トナーにおいて、重合後の処理による残留重合性単量体の低減手法が種々検討されているものの、トナー性能を維持しつつ、昨今の残留重合性単量体100ppm未満という厳しい環境安全性に対する要求に応えることは困難であり、特に低温定着トナーの工業生産にも適した残留重合性単量体の低減方法は見いだされていなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のものと、本発明者らは、残留重合性単量体などの揮発性物質の除去工程において、発泡やトナー凝集を抑制するべく鋭意検討した結果、懸濁重合終了後の重合体粒子の分散液面下に攪拌翼が完全に埋もれた状態で攪拌するのではなく、当該分散液の液面に少なくとも一部が突出した攪拌翼を用いて攪拌することによって、処理中に、泡の発生なしに水系媒体、残留重合性単量体および有機溶剤などの揮発性物質を除去することが容易であることを見だし本発明を完成するに至った。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、少なくとも着色剤と重合性単量体とからなる重合性単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合して重合体粒子の分散液を得る工程と、当該分散液を攪拌しながら重合体粒子中の揮発性物質を除去する工程とを含み、前記攪拌に用いる攪拌翼の一部が、攪拌中の分散液面に突出していることを特徴とする重合法トナーの製造方法が提供される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】(1) 重合法トナーの製造方法<懸濁重合>本発明において、懸濁重合は公知の方法を採用すればよい。例えば、重合性単量体、着色剤、マクロモノマー、分子量調整剤、帯電制御剤、離型剤などの

添加剤を含む混合物を、水系分散媒体中に投入、攪拌して液滴粒子を造粒し、必要に応じて重合開始剤存在下、攪拌、昇温して重合するなどの方法によることができる。水系分散媒体中には分散安定剤を含んでいてもよい。こうして得られた重合体粒子の分散液がストリッピング処理に用いられる重合体粒子の分散液（以下、単に重合体分散液と言うことがある）である。トナー製造に際しては、この後、分散媒体を除去するために脱水、乾燥工程を経る。

【0010】重合に際しては、重合性単量体の重合を一段で行なってもよいし、二段階に分けて行なってもよい。例えば、二段階に分けて重合する場合、(1)一段目に重合する単量体（コア用重合性単量体）と二段目に重合する単量体（シェル用重合性単量体）の組成を変えて、一段目の重合で低T<sub>g</sub>のコアを形成させ、二段目の重合で高T<sub>g</sub>の層（シェル）を形成させる方法、(2)一段目に単量体を重合させ粒子を形成させた後、任意の重合体成分を添加して当該粒子に重合体成分を吸着または固着させる方法などによって、コア・シェル型重合体粒子を製造し、低温定着性と高温保存性のバランスの良好な、いわゆるカプセルトナーを得ることもできる。

【0011】本発明に用いる重合性単量体の主成分としてモノビニル系単量体を挙げることができる。この重合性単量体が懸濁重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。モノビニル系単量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどの不飽和カルボン酸エステル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；

【0012】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン系単量体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル単量体；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらのモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体、不飽和カルボン酸単量体、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸の誘導体などが好ましく、

特にスチレン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステルが好適に用いられる。

【0013】これらのモノビニル系単量体とともに任意の架橋性モノマーを用いると、定着性、特にオフセット性が向上する。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート等の多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0014】着色剤はトナーに通常使用されるものであれば、特に制限はない。黒色着色剤として、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒子の粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、またトナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナーには、通常イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤などを使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。

【0015】マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0016】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17および60等が挙げられる。これら着色剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

【0017】また、本発明では、マクロモノマーをモノビニル系単量体とともに重合性単量体組成物中に含ませ

ることができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基（アクリロイル基、メタクリロイル基など）を有するもので、数平均分子量が、通常1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。マクロモノマーの量は、上述したモノビニル系単量体と架橋性モノマーの総量100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。この範囲であれば保存性と定着性との良好なバランスが得られる。

【0018】分子量調整剤としては、 $\alpha$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；を例示することができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは、重合の途中で反応系に添加することができる。上記分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部用いる。

【0019】帯電制御剤としては、例えば、ボントロンN01（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ボントロンS-34（オリエント化学社製）、ボントロンE-81（オリエント化学社製）、ボントロンE-84（オリエント化学社製）、ボントロンE-89（オリエント化学社製）、ボントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX VP434（ヘキストインダストリー社製）、COPY CHARGE NEG VP2036（ヘキストインダストリー社製）、TNS-4-1（保土ケ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ケ谷化学社製）、LR-147（日本カーリット社製）等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御剤（帯電制御樹脂）を用いることができる。帯電制御樹脂は、高速連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。

【0020】本発明に用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ- $\alpha$ -ブチルパ

ーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\alpha$ -ブチルパーブチルネオデカノエート、 $\alpha$ -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシピバレート、 $\alpha$ -ヘキシルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。

【0021】また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。このうち、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤を油溶性の重合開始剤と併用することもできる。重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、場合によっては、造粒工程終了後の重合体粒子の分散液に添加することもできる。

【0022】本発明で必要に応じて使用される離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクトムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロープシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールエステルやジペンタエリスリトールヘキサミリスレート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサラウレートなどのジペンタエリスリトールエステル等多官能エステル化合物；などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用される。

【0023】これらのうち 合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線にお

いて、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは50～180℃、60～160℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーとしての定着・剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部（更には1～15重量部）用いることが好ましい。

【0024】本発明に用いられる分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。特に架橋性モノマーを共重合させなかった場合には、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤が、揮発性物質除去処理中の重合体粒子の分散安定性ならびに、トナーの定着性と保存性を改善するために好適である。

【0025】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0026】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0027】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の割合で使用する。この割合が少ないと充分な重合安定性や減圧ストリッピング中の分散安定性を得ることが困難であり、凝集物が生成し易くなる。逆に、この割合が多いとトナー粒径が細くなりすぎるの

で好ましくない。

【0028】＜揮発性物質除去処理＞上述の方法により懸濁重合後に得られる重合体粒子の分散液を攪拌して、重合体粒子中の水系分散媒、残留重合性単量体、有機溶媒などの揮発性物質を低減する。揮発性物質除去に際しては、減圧加熱処理する方法、窒素や水蒸気などを吹き込むバブリング法、ストリッピング法、フラッシング法などいかなる方法を採用しても良いが、揮発性物質除去の効率が良い点から減圧ストリッピング法が好ましい。こうした方法によれば、分散媒が残留重合性単量体を伴って減圧留去されるため、重合体粒子から重合性単量体を高効率で除去することが可能である。また、分散液中には懸濁重合に際して用いたコロイド（分散剤）が存在し、この分散剤によって重合体粒子が保護されるため、結着樹脂のT<sub>g</sub>以上の温度条件での処理であっても重合体粒子の凝集を防ぐことができる。

【0029】減圧ストリッピング法による処理（以下、減圧ストリッピング処理という）の場合は、通常減圧された蒸発タンク内で行う。また減圧ストリッピング処理では、揮発性物質は気体となるため、通常蒸発タンクから外部へ気体が排出されることになる。揮発性物質が気体となることにより、蒸発タンク内の重合体粒子分散液の気-液界面で泡が発生しようとするが、重合性粒子分散液の液面から少なくとも一部が突出した攪拌翼を用いて攪拌しながらストリッピング処理することで、気-液界面の泡に機械的衝撃による破泡効果を連続的に与えることとなり、操業が安定で且つトナー品質への悪影響のない処理が可能となる。本発明における蒸発タンク内の攪拌翼は、揮発性物質除去処理中、重合体分散液の液面上に少なくとも一部が突出している状態であればよく、その形状は限定されるものではない。

【0030】攪拌状態にある液面は、攪拌速度などの外的要因によりその位置を変えるが、攪拌状態で、攪拌翼の一部が液面から突出していればよい。攪拌翼の突出は攪拌中を通して必ず突出しているのが好ましいが、攪拌時間全体の50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上の時間、攪拌翼が液面より連続して、または間欠的に突出していれば、泡の発生を抑制することができる。本発明において、攪拌翼は、攪拌中の分散液面に少なくともその一部が突出している状態にあることが必要である。翼が複数ある場合、その1翼以上が液面から突出するように設計されていれば良い。ここで「突出する一部」は、攪拌翼の形状により、先端、中央、中心部、などいずれの箇所であってもよい。突出している部分の大きさも特に制限されず、液面Lに接している翼の辺wとこの辺と対をなすもう一辺w'の、少なくともwの一部が液面Lより突出していればよい。すなわち、液面Lより突出した部分のそれぞれの長さ（dとd'；いずれも0または正の数）のうちdが正の数であればd'は0（w'が完全に液面の下となる）であって

もよい。また、翼が複数ある場合、すべての翼が液面に突出していてもよいし、一部の翼だけが液面に突出していてもよい。好適には、 $d$ および $d'$ の平均値(翼が複数ある場合は、そのすべての翼の平均値)が、蒸発タンクの胴径(直径)に対して、3%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上である(図3参照)。

【0031】本発明において用いられる攪拌翼としては、例えば、幅広パドル翼、幅広傾斜パドル翼、ブルマージン翼及びその変形翼、フルゾーン型翼、ウォールウェッター翼等が例示されるが、分散液を均一混合しながら、ストリッピング処理中の液量変化に対応できる形状として、ブルマージン翼、フルゾーン型翼及びウォールウェッター翼及びこれら変形翼が好ましい。また、均一混合と液面の破泡効果を両立するため多段翼とし、液中側(下段)を均一混合を重視した傾斜パドル翼のような翼形状、液面側(上段)を破泡効果を重視したブルマージン翼のような翼形状とすることもできる。

【0032】ストリッピング処理の終了は、ストリッピング処理開始前の重合体粒子の体積を100%として、処理後の分散媒の体積が50~250%、好ましくは75~225%となった時点であり、処理開始から通常0.5~50時間、好ましくは1~30時間、より好ましくは3~20時間である。減圧ストリッピング処理では分散媒、水系媒体及びその他揮発性物質の蒸発、回収によって、系内の重合体分散液の濃縮が同時に行われる。

【0033】ストリッピングに際して、重合体分散液を加熱することで、揮発性物質の揮発、回収効率を高くすることができる。重合体分散液の加熱は、熱媒循環用ジャケットを設けた蒸発タンクを用いること、熱交換器を内部に設けた蒸発タンクを用いること、外部熱交換器を接続した蒸発タンクを用いること、蒸発タンク内に加熱気体を吹込むこと等によって行うこともできる。これらの加熱方法のうち、熱媒循環用ジャケットを設けた蒸発タンクを用いる方法が好ましい。

【0034】重合体分散液の温度( $^{\circ}\text{C}$ )は、分散液温度 $T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )と当該重合体粒子のガラス転移温度 $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )の関係が $T_g \leq T_s < 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $T_g \leq T_s \leq 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $T_g + 5^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 85^{\circ}\text{C}$ でほぼ一定となるようにするのが望ましい。 $T_s$ が $T_g$ よりも低いと蒸発が少なくなる上、重合体粒子中での残留重合性単量体の移動が極端に遅くなるため、残留重合性単量体の除去速度が著しく低下する。この観点から $T_s$ は $T_g$ より $5^{\circ}\text{C}$ 以上高く設定するのが望ましい。また、 $T_s$ が $100^{\circ}\text{C}$ より高いと熱により重合体粒子の分散安定性が低下して処理中に凝集物、タンク缶壁や攪拌機へのスケール付着が増大する。なお、重合性単量体の重合によって生成する結着樹脂の $T_g$ が2点以上ある場合、一番低い $T_g$ を基準とする。ここで $T_g$ は、示差

走査熱量計(DSC)によって測定される値である。

【0035】蒸発タンク内の圧力は処理温度と分散媒(通常は水)の蒸気圧の関係で決定されるが、本発明においては圧力を適当に調整するのがよい。圧力は、通常50~500torr、好ましくは150~400torrの範囲であれば、トナーの凝集、器壁へのスケール付着、発泡が効率よく防げる点で好適である。高過ぎる圧力で熱交換器などの加熱装置を用いる場合は重合体粒子の分散液をかなり高温に加熱することになるため、加熱装置部分での重合体分散液の重合体粒子の分散安定性が低下し、処理中に凝集物や器壁へのスケール付着が増大することがある。また、低過ぎる圧力では処理温度における分散媒の蒸気圧に対して圧力が低くなるので気液平衡が一気に気体側に移行して、蒸発タンク中の重合体分散液内部から分散媒やその他の揮発性物質の沸騰が始まり、泡の抑制が困難になることがある。

【0036】更に本発明においては、分散液中の重合体粒子と分散媒体の界面更新を促進して残留重合性単量体の蒸発を促すため、系の温度や圧力のバランスを不安定化させない範囲で、蒸発タンク内の液相に気体を吹込みながら減圧ストリッピング処理することができる。吹込む気体は特に限定されるものではなく、水蒸気、乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。これらのうち、不燃性気体であることが好ましい。また、上記気体を吹込む際、重合体粒子の凝集防止の意味から、気体の温度は $100^{\circ}\text{C}$ 未満の温度が好ましい。

【0037】本発明においては、揮発性物質除去処理の後、通常の脱水、洗浄、乾燥処理を行なって重合体の乾燥粒子(トナー)を得る。得られた粒子の残留重合性単量体は70ppm未満、好ましくは60ppm以下である。

【0038】(2) 重合法トナー

本発明の重合法トナーは、残留重合性単量体が70ppm未満、好ましくは60ppm以下、流動性が5%以上、好ましくは60%以上の実質的に球形のトナーであり、上述した方法により得ることができる。また、本発明の実質的に球形のトナーは、体積平均粒径( $d_v$ )が3~15 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~10 $\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径と個数平均粒径( $d_n$ )の比( $d_v/d_n$ )が1~1.4、好ましくは1~1.3であり、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で割った値( $S_c/S_r$ )が1~1.3の範囲であり、かつBET比表面積( $A$ ) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]、個数平均粒径( $d_n$ ) [ $\mu\text{m}$ ] および真比重( $D$ )の積( $A \times d_n \times D$ )が5~10の範囲のものであるのが望ましい。特に好ましい重合法トナーは、 $120^{\circ}\text{C}$ での溶解粘度が10万ボイズ以下、好ましくは0.1~10万ボイズ、より好ましくは1~8万ボイズである。粘度測定はフローテスターを用いて測定すればよい。このよう



な溶融粘度を持つトナーによれば高速での印刷によっても高画質が実現する。

【0039】さらに重合法トナー中の残留金属(イオン)量を制限するのが望ましい。特にマグネシウムやカルシウムなどの金属(イオン)がトナー中に残留していると、高温条件下では吸湿を起こしトナーの流動性を低下させたり画質に悪影響を及ぼすことがある。こうしたトナー中に残留したマグネシウムやカルシウム(以下、単に残留金属という)のトナー中の含有量の少ないものは、高温高湿条件下でも、1分間に10枚以上を印刷できる高速機で高い印字濃度、カブリのない良好な画質を与えることができる。残留金属量は、好ましくは170ppm以下、より好ましくは150ppm以下、特に好ましくは120ppm以下である。残留金属を低減させるには、例えば前述するトナー製造工程の脱水段階で、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリフュージなどの洗浄脱水機などを用いて脱水、洗浄、乾燥すればよい。乾燥後の粒子を分級したり、液滴造粒工程を工夫することなどにより体積平均粒径と個数平均粒径( $d_n$ )の比( $d_v/d_n$ )を調節することもできる。ここで残留重合性単量体の量、流動性、粒径、及び残留金属量などの値は、後述する実施例の方法により測定される値である。

【0040】また、コア物質と、これを被覆するコア物質より高いガラス転移点を持つシェル物質とからなる層構造を有するカプセルトナーは保存性の点で好ましい。さらに本発明の重合法トナーを外添処理に付し、トナー粒子の表面に添加剤(以下、外添剤という)を付着、埋設等させることによって、粒子の帯電性、流動性、保存安定性などを調整することができる。

【0041】外添剤としては、無機粒子、有機酸塩粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられ、有機酸塩粒子としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。

【0042】また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー100重量部に対して、通常、0.1~6重量部である。外添剤は2種以上を組み合わせても良い。外添剤を組み合わせる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子を組み合

わせる方法が好適である。外添剤を前記重合体粒子に付着させるには、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、撹拌して行う。

【0043】

【実施例】本発明の製造方法を実施例を示しながら、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

【0044】本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(吸熱ピーク温度)ASTM D3418-82に準拠して測定した。DSC曲線は、温度速度10℃/分で昇温させたとき得られる曲線のピークトップを吸熱ピークとして測定した。使用した示差走査熱量計は、セイコー電子工業社製「SSC5200」である。

【0045】(粒径)重合体粒子(トナー粒子)の体積平均粒径( $d_v$ )及び粒径分布即ち体積平均粒径と平均粒径( $d_p$ )との比( $d_v/d_p$ )はマルチサイザー(コールター社製)によりを測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径:100 $\mu$ m、媒体:イソトンII、濃度10%、測定粒子個数:100000個の条件で行った。

【0046】(残留重合性単量体の量)ガスクロマトグラフィーにより、下記条件下記方法により測定した。  
カラム:TC-WAX、0.25mm $\times$ 30m)  
カラム温度:80℃  
インジェクション温度:200℃  
FID検出側温度:200℃

【0047】脱水処理後乾燥前の湿潤した重合体粒子または乾燥後のトナー0.7gを1mg単位まで精秤し、メタノールを加えて超音波で分散した後、メタノールで10mlに定容し、室温で24時間静置して抽出した。次いで、遠心分離にて不溶分を沈澱させた後、上澄み液2 $\mu$ lをガスクロマトグラフに注入して重合性単量体の残留を確認した。定量用標準試料は、各単量体のメタノール溶液とした。脱水後乾燥前の重合体粒子中の残留重合性単量体量は、湿潤した試料中の純固形分に対する比率として算出した。なお、純固形分は、 $\Phi$  上記試料調整作業のために湿潤した重合体粒子を分取すると同時に、1gを1mg単位まで精秤し、

$\Phi$  これを赤外ランプで約200℃、30分間加熱して得た固形分重量を精秤し、

$\Phi$  乾燥前後の重量差から純固形分割を算出し、 $\Phi$  この割合を、残留重合性単量体量測定のために用いた湿潤した重合体粒子重量に乗じて求めた。一方、乾燥後の重合体粒子中の残留重合性単量体量は、脱水後の重合体粒子を乾燥機にて45℃で10時間乾燥して得られた重合体粒子の重量に対する比率として算出した。

【0048】(流動性)目開きが各々150 $\mu$ m、75 $\mu$ m及び45 $\mu$ mの3種の篩をこの順に上から重ね、一



番上の篩上に測定する現像剤を4 g精秤して載せる。次いで、この重ねた3種の篩を、粉体測定機(細川ミクロン社製; 商品名「パウダーテスター」)を用いて、振動強度目盛4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の式①、②及び③に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を求めた。

算出式:

$$\textcircled{1} a = [(150 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) ) } / 4 \text{ g}] \times 100$$

$$\textcircled{2} b = [(75 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) ) } / 4 \text{ g}] \times 100 \times 0.6$$

$$\textcircled{3} c = [(45 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) ) } / 4 \text{ g}] \times 100 \times 0.2$$

$$\text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

【0049】(残留金属量)誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)(セイコー電子社製)を用いて、分散安定剤として用いた金属化合物由来のマグネシウムイオンを定量分析した。

【0050】(溶融粘度)フローテスター(島津製作所製、CFT-500C)を用い、下記の測定条件で測定し、120℃における溶融粘度を測定した。開始温度: 35℃、昇温速度: 3℃/分、予熱時間: 5分、シリンダー圧力: 10.0 Kgf/cm<sup>2</sup>、ダイス直径: 0.5 mm、ダイス長さ: 1.0 mm、剪断応力: 2.451 × 10<sup>5</sup> Pa、試料投入量: 1.0~1.3 g

【0051】(画質の評価)

・環境依存性(H/H、L/L)

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(12枚機)を定着温度を調節できるように改造した改造プリンターを用いて、35℃×80RH%(H/H)環境および10℃×20RH%(L/L)環境の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計(マクベス製)で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計(日本電色製)で測定した感光体上の非画像部のカブリが15%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べた。印字後の白色度B、印字前の白色度をAとすると、カブリ(%) = ((A-B)/A) × 100 の計算式で算出されるカブリ値を用いた。

【0052】(臭気の評価)前述の画質評価において、印字紙出口付近での単量体の臭気を健康な5人で官能評価した。5人が単量体の臭気を感じない(O)、1~2人が単量体の臭気を感じる(Δ)、3人以上が単量体の臭気を感じる(X)とした。

【0053】[実施例1] スチレン80.5部およびn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体(これらの単量体を共重合して得られた共重合体のT<sub>g</sub>=55℃)、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、T<sub>g</sub>=94℃)0.3部、ジビニルベンゼン0.5部、t

ードデシルメルカプタン1.2部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25B」)7部、帯電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部、離型剤(フィッシャートロブシュワックス、サゾール社製、商品名「パラフrint スプレー30」、吸熱ピーク温度: 100℃)2部を、メデヤ型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用重合性単量体組成物Aを得た。

【0054】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)分散液Aを調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器(島津製作所社製)で測定したところ、粒径は、D50(個数粒径分布の50%累積値)が0.35 μmで、D90(個数粒径分布の90%累積値)が0.62 μmであった。

【0055】一方、メチルメタクリレート(T<sub>g</sub>=105℃)2部と水65部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液Aを得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、D90が1.6 μmであった。

【0056】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液Aに、コア用重合性単量体組成物Aを投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤: t-ブチルパーオキシイソブチレート(日本油脂社製、商品名「パーブチルIB」)6部添加後、エバラマイルダー(荏原製作所社製; 商品名)を用いて15,000 rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液Aに水溶性開始剤(和光純薬社製、商品名「VA-086」=2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ハイドロキシエチル)-プロピオンアミド))0.3部を溶解し、それを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止し、重合体粒子の水分散液を得た。

【0057】上段翼として変形ブルマーゲン翼(図1、2参照)、下段翼として傾斜パドル翼を設置した攪拌機付き蒸発タンクに、上記により得た重合体の水分散液を投入し、蒸発タンク内を290 torrまで減圧にした。その後、分散液を攪拌しながら75℃まで加熱した。この条件を保持したまま、減圧ストリッピングを行ない、5時間後、減圧を解き、分散液を25℃まで冷却した。減圧ストリッピング中に蒸発により液量が低下したが、処理中常に上段翼の一部が液面より突出した状態で攪拌されており、液面での泡の発生は認められなかつ

た。また、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。

【0058】上記により得たコア・シェル型重合体粒子の水分散液を、攪拌しながら、硫酸により洗浄（25℃、10分間）して、系のpHを4.5以下にした。この水分散液を濾過し、連続式ベルトフィルター（住友重機械工業社製、商品名「イーグルフィルター」）を用いて脱水、洗浄し、固形分を濾過分離した。その後、乾燥機にて45℃で10時間乾燥し、コア・シェル型重合体粒子を得た。乾燥機にて乾燥する前及び後の重合体粒子中の残留重合性単量体量を測定した。

【0059】上記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径14nmのシリカ（デグサ社製、商品名「RX200」）0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、電子写真用トナーとした。得られたトナーについて、評価を行った。測定結果、評価結果を表1に示す。

【0060】〔実施例2〕減圧ストリッピング処理の時間を10時間とした以外は、実施例1と同様にして電子写真用トナーを得た。なお、減圧ストリッピング中の泡発生ならびに、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。測定結果、評価結果を表1に示す。

〔実施例3〕スチレン77部およびn-ブチルアクリレート23部からなるコア用重合性単量体（これらの単量体を共重合して得られる共重合体のT<sub>g</sub>=48℃）と、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）7部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸含有共重合体（M<sub>w</sub>=21,000、スチレン比率87%、n-ブチルアクリレート比率10%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸比率3%）1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、T<sub>g</sub>=94℃）0.5部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。上記分散液に、ペンタエリスリトール=テトラミリスレート10部を添加、混合、溶解して、コア用重合性単量体組成物Bを得た。

【0061】水酸化マグネシウムコロイドBの調製は、塩化マグネシウムの量を9.5部に、水酸化ナトリウムの量を5.8部にしたこと以外は、実施例1と同様にして行い、実施例1と同様に粒径分布を測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.36μmで、D90（個数粒径分布の90%累積値）が0.80μmであった。一方、メチルメタクリレート2部と水30部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液Bを得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、SALD粒径分布測定器（島

津製作所社製）粒径分布測定器で測定したところ、D90が1.6μmであった。上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液Bに、上記コア用重合性単量体組成物Bを投入したこと、シェル用重合性単量体の水分散液として、シェル用重合性単量体の水分散液Bに、水溶性開始剤として過硫酸アンモニウム0.3部を蒸留水65部に溶解したものをを用いたこと以外は実施例1と同様にして、重合体の水分散液を得た。

【0062】得られた水分散液について、実施例1と同様にして減圧ストリッピング処理を実施した。酸洗浄時の系のpHを4以下にし、乾燥を一昼夜にしたこと以外は実施例1と同様にして、コア・シェル型重合体粒子を得た。上記により得られたコア・シェル型重合体粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名「RX200」、日本アエロジル社製）0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して電子写真用トナーとした。なお、減圧ストリッピング中の泡の発生ならびに、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。測定結果、評価結果を表1に示す。

【0063】〔実施例4〕減圧ストリッピング処理の時間を10時間とした以外は、実施例3と同様にして電子写真用トナーを得た。なお、減圧ストリッピング中の泡の発生ならびに、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。測定結果、評価結果を表1に示す。

【0064】〔比較例1〕減圧ストリッピング処理を行なわなかった以外は、実施例1と同様にして電子写真用懸濁重合トナーを得た。得られたトナーのガラス転移温度は55℃、体積平均粒径は7.2μmで粒径分布が狭かったが、残留スチレン量は360ppm、残留n-ブチルアクリレート量は102ppm、残留メチルメタクリレート量は56ppmであり、臭気評価は×であった。結果を表1に示す。

〔比較例2〕減圧ストリッピング処理を行なわなかった以外は、実施例3と同様にして電子写真用懸濁重合トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒径は7.1μmで粒径分布が狭く、残留スチレン量は205ppm、残留n-ブチルアクリレート量は78ppm、残留メチルメタクリレート量は42ppmであり、臭気評価は△であった。結果を表1に示す。

〔比較例3〕攪拌機付き混合タンクの攪拌翼を上段、下段とも傾斜パドル翼とし、いずれの翼も処理中常に液中に没した状態として、実施例1同様の減圧ストリッピング処理を試みたところ、液面での発泡が激しく所望の減圧ストリッピング処理が不可能であった。このためトナーが凝集してしまい画出しができなかった。

【0065】

【表1】

(表 1)

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
蒸発タンク内						
温度 (°C)	75	75	75	75	—	—
圧力(torr)	290	290	290	290	—	—
時間(hr)	5	10	5	10	—	—
重合トナー	7.1	6.8	7.3	7.1	7.2	6.9
dv( $\mu$ m)	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
dv/dp	0	2	6	6	5	4
T <sub>g</sub> (°C)	55	56	48	48	55	48
流動性 (%)	65	68	63	62	48	42
残留金属(ppm)	78	100	96	81	140	90
溶解粘度 ( $\times 10^4$ ポイズ)	6.5	7.0	5.7	6.6	7.1	6.5
残留モノマー 1)						
乾燥前	76	39	148	78	—	—
ST	0	0	0	0	—	—
BA	0	0	0	0	—	—
MMA						
乾燥後						
ST	50	30	69	48	360	205
BA	0	0	0	0	102	78
MMA	0	0	0	0	56	42
画質						
H/H(枚)	12000	11000	10000	12000	9000	9000
L/L(枚)	13000	13000	11000	13000	10000	10000
臭気	○	○	○	○	×	△

1) 単位は何れも ppm

ST : スチレン

BA : ブチルアクリレート

MMA : メチルメタクリレート

【0066】以上の結果から、特定の攪拌条件下での減圧ストリッピングにより重合性単量体は効率よく除去することができ、しかも粒子の凝集もない流動性に優れた重合トナーが得られることを確認した。

【0067】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーを用いることにより、臭気などの環境への影響が少ない状態での連続高速印刷が実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】変形ブルマージン攪拌翼を右横から見た形状を

説明した図である。

【図2】変形ブルマージン攪拌翼を左横から見た形状を説明した図である。

【図3】翼の液面より突出している部分の長さの測定について説明した図である。

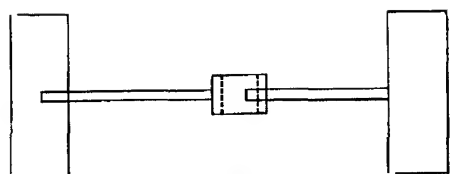
【符号の説明】

w : 液面に接している翼の辺

w' : wと対をなすもう一辺

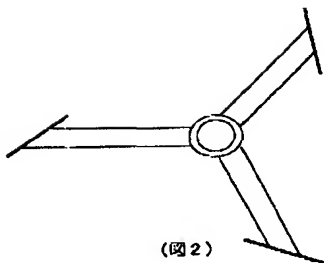
L : 液面

【図1】



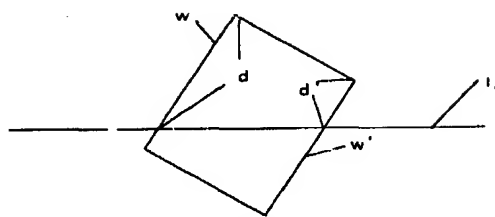
(図1)

【図2】



(図2)

【図3】



(図3)

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A process of carrying out suspension polymerization of the polymerization nature monomer composition which consists of colorant and a polymerization nature monomer at least in a drainage system medium, and obtaining dispersion liquid of a polymer particle, A manufacturing method of polymerization process toner in which some stirring wings used for said stirring are characterized by having projected to a dispersion-liquid side under stirring including a process of removing volatile matter in a polymer particle while stirring the dispersion liquid concerned.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About the manufacturing method of the toner used for the development of electro photography, in more detail, this invention has few remains polymerization nature monomers, and relates to the manufacturing method of the toner for electro photography excellent in environment safety.

[0002]

[Description of the Prior Art]The pulverizing method toner generally produced by the toner for electro photography kneading [ colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc. and ] binding resin, grinding, and classifying, Mixtures, such as a polymerization nature monomer, colorant, a charge controlling agent, and a release agent, are divided roughly into the polymerization process toner obtained as particles which polymerized by methods, such as suspension polymerization, an emulsion polymerization, and a distributed polymerization. It is difficult to make a polymerization nature monomer react thoroughly by a polymerization process by any technique, and a small unreacted polymerization nature monomer will remain in a toner. If the toner with which the polymerization nature monomer remained is used with an electrostatic picture forming device, a remains polymerization nature monomer volatilizes out of a toner with heating at the time of image fixing, etc., work environment will be worsened or an unpleasant bad smell will be generated. The toner for electro photography with many remains polymerization nature monomers has problems — it is easy to carry out filming — on the member of the electrostatic picture developer which is easy to offset at the time of the image fixing which blocking tends to generate during preservation.

[0003]Since it is not influenced by colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc. in order to remove a remains polymerization nature monomer by the manufacturing stage of binding resin in the case of a pulverizing method toner, reduction of a remains polymerization nature monomer is comparatively easy. On the other hand, although a remains polymerization nature monomer must be removed from resin having contained colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc. in polymerization process toner, these ingredients are easy to adsorb and reduction of a remains polymerization nature monomer is difficult for a polymerization nature monomer as compared with the case only from binding resin. Although the demand to the polymerization process toner (low temperature fixing toner) in which fixing at low temperature is possible is increasing especially in recent years, in such low temperature fixing toner, it is remarkably difficult to reduce a remains polymerization nature monomer, preventing condensation.

[0004]There are a washing process, a dehydration process, and a drying process in the general process after the polymerization reaction of polymerization process toner. In order to reduce volatile matter, such as a remains polymerization nature monomer in polymerization process toner, carrying out [ many ] a volatile matter solvent wiping removal at the process after such a polymerization reaction are examined. A saturated vapor is specifically blown into the dispersion liquid of the polymerization process toner in the dispersion liquid in front of (1) dehydration process (JP,5-100485,A), (2) The method (JP,10-207122,A) of performing vacuum drying, the



method (JP,7-92736,A) of carrying out heating under reduced pressure processing of the polymerization process toner after (3) drying processes, etc. are known, pouring a gas into the polymerization process toner after a dehydration process and in front of a drying process. Since the volatile matter removal before a dehydration process is efficient, it is [ among these ] preferred.

[0005]In the process of removing volatile matter before a dehydration process, the adverse effect to toner quality, such as foaming in respect of the mind-liquid junction of dispersion liquid, a fall of the removal ability accompanying it, and condensation of particles, often becomes a problem. Generating of the bubble under processing is controlled by performing stripping treatment as the measure, spraying a drainage system medium on a liquid surface, or adding a defoaming agent and performing SUTORI ping processing. However, the former became the tendency for energy cost required for drainage system medium removal to increase by the increase in the amount of drainage system media under stripping, and the defoaming agent in which the latter remained in the product might change the surface characteristic of particle toner, and might have the adverse effect to physical properties, such as an electrification fall and a resistance fall.

[0006]Thus, maintaining toner performance, although the reduction technique of the remains polymerization nature monomer by the processing after a polymerization is variously considered in polymerization process toner from the former. The reducing method of the remains polymerization nature monomer which is difficult for meeting the demand to severe environment safety called less than 100 ppm of remains polymerization nature monomers of these days, and was suitable also for especially the industrial production of low temperature fixing toner was not found out.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the removal process of volatile matter, such as a remains [ the bases of this conventional technology, and this invention persons ] polymerization nature monomer, As a result of inquiring wholeheartedly in order to control foaming and toner cohesion, it does not stir, where stirring wings are thoroughly buried under the dispersion-liquid side of the polymer particle after the end of suspension polymerization, By stirring using the stirring wings which at least the part projected on the oil level of the dispersion liquid concerned, it finds out that it is easy during processing to remove volatile matter, such as a drainage system medium, a remains polymerization nature monomer, and an organic solvent, without generating of a bubble, and came to complete this invention.

[0008]

[Means for Solving the Problem]A process of carrying out suspension polymerization of the polymerization nature monomer composition which consists of colorant and a polymerization nature monomer at least in a drainage system medium, and obtaining dispersion liquid of a polymer particle according to this invention in this way, A manufacturing method of polymerization process toner in which some stirring wings used for said stirring are characterized by having projected to a dispersion-liquid side under stirring is provided including a process of removing volatile matter in a polymer particle, stirring the dispersion liquid concerned.

[0009]

[Embodiment of the Invention](1) In manufacturing method <suspension polymerization> this invention of polymerization process toner, the suspension polymerization should just adopt a publicly known method. For example, the mixture containing additive agents, such as a polymerization nature monomer, colorant, a macro monomer, a regulator, a charge controlling agent, and a release agent, can be thrown in and stirred to the drainage system carrier fluid inside of the body, drop particles can be corned, and it can be based on the method of stirring, carrying out temperature up and polymerizing under polymerization initiator existence if needed. Dispersion stabilizer may be included in the drainage system carrier fluid inside of the body. In this way, the dispersion liquid of the obtained polymer particle are dispersion liquid (it may only be hereafter called polymer dispersion liquid) of a polymer particle used for stripping treatment. On the occasion of toner production, in order to remove a carrier fluid object after this, it passes through drying and a drying process.

[0010] A polymerization nature monomer may be polymerized in one step, and it may carry out by dividing into two steps when polymerizing. for example, the case where divide into two steps and it polymerizes -- (1) -- the presentation of the monomer (polymerization nature monomer for cores) which polymerizes in the first step, and the monomer (polymerization nature monomer for shell) which polymerizes in the second step, [ change and ] How to make the core of low Tg form by further polymerization, and to make the layer (shell) of high Tg form by the second step of polymerization, (2) After polymerizing a monomer in the first step and making particles form in it, by the method of adding arbitrary polymer components and making a polymer component adsorbing or adhering to the particles concerned etc. A core shell type polymer particle can be manufactured and what is called capsule toner with good balance of low temperature fixability and high-temperature-preservation nature can also be obtained.

[0011] A monovinyl system monomer can be mentioned as the main ingredients of the polymerization nature monomer used for this invention. Suspension polymerization of this polymerization nature monomer is carried out, and it serves as a binding resin ingredient in a polymer particle. As an example of a monovinyl system monomer, styrene, 4-methylstyrene, Styrene monomers, such as alpha-methylstyrene; Unsaturated carboxylic acid monomer; methyl acrylate, such as acrylic acid and methacrylic acid, Ethyl acrylate, acrylic acid propyl, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic acid dimethylaminoethyl, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic acid propyl, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Unsaturated-carboxylic-acid-ester monomers, such as dimethylaminoethyl methacrylate; Acrylonitrile, Ethylenic unsaturation monoolefins, such as derivative; ethylene of unsaturated carboxylic acid, such as a methacrylonitrile, acrylamide, and methacrylamide, propylene, and butylene; vinylic halide monomers, such as VCM/PVC, vinylidene chloride, vinyl, fluoridation;

[0012] Vinyl ester, such as vinyl acetate and vinyl propionate; Vinylmethyl ether, Vinyl ether, such as vinylethyl ether; monovinyl system monomers, such as nitrogen-containing vinyl monomer [ , such as vinyl ketone system monomer; 2-vinylpyridine, such as vinyl methyl ketone and methyliso propenyl ketone, 4-vinylpyridine, and N-vinyl pyrrolidone, ], are mentioned. These monovinyl system monomers may be used independently and may be used combining two or more monomers. The derivative of a styrene monomer, an unsaturated carboxylic acid monomer, unsaturated carboxylic acid ester, and unsaturated carboxylic acid, etc. are preferred among these monovinyl system monomers, and especially a styrene monomer and ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester are used suitably.

[0013] If arbitrary cross-linking monomers are used with these monovinyl system monomers, fixability, especially offset nature will improve. As a cross-linking monomer, for example Divinylbenzene, divinyl naphthalene, And aromatic divinyl compounds, such as these derivatives; Ethylene glycol dimethacrylate, Polyfunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester; N,N-divinylaniline, such as diethylene-glycol dimethacrylate and ethylene glycol diacrylate, divinyl ether; compound; etc. which have three or more vinyl groups can be mentioned. These cross-linking monomers are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used. It is desirable to usually use a cross-linking monomer at a rate of 0.1 - the amount part of duplexes preferably 0.05 to 5 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section in this invention.

[0014] If normal use of the colorant is carried out to a toner, there will be no restriction in particular. As black colorant, magnetic particle [ , such as carbon black, the dyes-and-pigments; cobalt of the Nigrosine base, nickel, a tri-iron tetraoxide, iron oxide manganese, iron oxide zinc, and iron oxide nickel, ]; etc. can be mentioned. When using carbon black, since good image quality will be obtained and the safety to the environment of a toner will also increase if the particle diameter of a primary particle uses what is 20-40 nm, it is desirable. A yellow coloring agent, a magenta coloring agent, cyanogen colorant, etc. are usually used for color toner. As a yellow coloring agent, compounds, such as azo pigment and condensed polycyclic pigment, are used. Specifically, the C.I. pigment yellow 3, 12, 13, 14, 15, 17, 62, 65, 73, 83, 90, 93, 97, 120, 138, 155, and 180 and 181 grades are mentioned.

[0015] As a magenta coloring agent, compounds, such as azo pigment and condensed polycyclic pigment, are used. Specifically The C.I. pigment red 48, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89,

90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 163, 170, 184, 185, 187, 202, 206, 207, and 209, 251 and C.I. pigment violet 19 grade are mentioned.

[0016]As cyanogen colorant, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, etc. can be used. Specifically, the C.I. pigment blues 2, 3, 6, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, and 17 and 60 grades are mentioned. These colorant is usually preferably used at a rate of one to 20 weight section 0.1 to 50 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section.

[0017]In this invention, a macro monomer can be included in a polymerization nature monomer composition with a monovinyl system monomer. A macro monomer has vinyl polymerization nature functional groups (an acrylyl group, a methacryloyl group, etc.) at the end of a chain, and a number average molecular weight is usually oligomer or polymer of 1,000–30,000. as opposed to total amount 100 weight section of a monovinyl system monomer and a cross-linking monomer which mentioned the quantity of the macro monomer above -- usually -- it is 0.05 to 1 weight section still more suitably 0.03 to 5 weight section suitably 0.01 to 10 weight section. If it is this range, the good balance of preservability and fixability will be obtained.

[0018]As a regulator, halogenated hydrocarbon, such as mercaptans; carbon tetrachlorides, such as t-dodecyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, and n-octyl mercaptan, and carbon tetrabromide, can be illustrated. These regulators can be added to the system of reaction in the middle of a polymerization before a polymerization start. The above-mentioned regulator is \*\*\*\* for 0.1 – 5 weight sections preferably 0.01 to 10 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section.

[0019]As a charge controlling agent, for example BONTORON N01 (made by an Orient chemicals company), The Nigrosine base EX (made by an Orient chemicals company), spiro black TRH (made by the Hodogaya chemicals company), T-77 (made by the Hodogaya chemicals company), BONTORON S-34 (made by an Orient chemicals company), BONTORON E-81 (made by an Orient chemicals company), BONTORON E-84 (made by an Orient chemicals company), BONTORON E-89 (made by an Orient chemicals company), BONTORON F-21 (made by an Orient chemicals company), COPY CHARGE NX VP434 (made by the Hoechst industry company), COPY CHARGE NEG VP2036 (made by the Hoechst industry company), TNS-4-1 (made by the Hodogaya chemicals company), TNS-4-2 (made by the Hodogaya chemicals company), Charge controlling agents, such as LR-147 (made by Japan Carlit Co., Ltd.), JP,11-15192,A, The 4th class ammonium (salt) group content copolymer given in JP,3-175456,A, JP,3-243954,A, etc., Charge controlling agents (electrification control resin), such as a sulfonic acid (salt) group content copolymer of a statement, can be used for JP,3-243954,A, JP,1-217464,A, JP,3-15858,A, etc. Electrification control resin is preferred at the point that the toner where electrostatic property was stabilized also in high-speed continuous printing can be obtained.

[0020]As a polymerization initiator used for this invention, persulfate; 4,4'-azobis, such as potassium persulfate and ammonium persulfate (4-cyanovaleric acid), 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, 2,2'-azobis 2-methyl-N-1,1'-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl PUROPIO amide, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, Azo compounds, such as 1,1'-azobis (1-cyclohexanecarbonitrile); Methylethyl peroxide, Di-t-butyl peroxide, acetyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, Lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, t-butyl PABUCHIRU neo decanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, T-butylperoxy perpivalate, t-hexyl peroxy pivalate, di-isopropyl peroxy dicarbonate, di-t-butyl peroxyisophthalate, 1, 1 and 3, 3'-tetramethyl butylperoxy 2-ethylhexanoate, Peroxides, such as t-butylperoxy isobutylate, can be illustrated.

[0021]The redox initiator which combined these polymerization initiators and a reducing agent can be mentioned. Among these, it is preferred to choose an oil-soluble meltable polymerization initiator as the polymerization nature monomer used, and it can also use a water-soluble polymerization initiator together with an oil-soluble polymerization initiator if needed. A polymerization initiator is \*\*\*\* for 0.5 – 10 weight sections still more preferably 0.3 to 15 weight section preferably 0.1 to 20 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section. A polymerization initiator can also be added to the dispersion liquid of the polymer particle after the end of a granulation stage depending on the case, although it can add

beforehand in a polymerization nature monomer composition.

[0022]As a release agent used if needed by this invention, Low-molecular-weight polyolefine waxes, such as low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, and low-molecular-weight polybutylene; Molecular terminal oxidation low molecular weight polypropylene, Low-molecular-weight terminal modified polypropylene and block polymer of these and low molecular weight polyethylene which replaced the molecular terminal by the epoxy group, Terminal-modified-polyolefin waxes which replaced molecular terminal oxidation low molecular weight polyethylene and a molecular terminal by the epoxy group, such as block polymer of low molecular weight polyethylene, and these and low molecular weight polypropylene; Candelilla, Vegetable system natural wax, such as carnauba, rice, haze wax, and a jojoba; Paraffin, A petroleum system wax and its denaturation waxes, such as micro crystalline and PETORO lactam; Montand, Synthetic waxes, such as mineral system wax; Fischer Tropsch waxes, such as a ceresin and ozocerite; Pentaerythritol tetra Millis Tait, Pentaerythritol ester, such as pentaerythritol tetra palmitate and pentaerythritol tetra laurate, and dipentaerythritol hexa Millis Tait, dipentaerythritol hexa palmitate, Polyfunctional ester compound, such as dipentaerythritol ester, such as dipentaerythritol hexa laurate, etc. are mentioned. They are used for one sort or two sorts or more by these, mixing.

[0023]A synthetic wax, terminal-modified-polyolefin waxes, a petroleum system wax, a polyfunctional ester compound, etc. are [ among these ] preferred. In the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter also in a polyfunctional ester compound, The endothermic peak temperature at the time of temperature up preferably 30-200 \*\* 50-180 \*\*, Multivalent ester compounds, such as pentaerythritol ester in the range of 60-160 \*\* and dipentaerythritol ester in the range in which the endothermic peak temperature is 50-80 \*\*, are preferred especially in respect of the fixing-detachability balance as a toner. A molecular weight is especially 1000 or more, five or more weight sections dissolve at 25 \*\* to styrene 100 weight section, and, as for dipentaerythritol ester which is 10 or less mg/KOH, acid value shows higher efficacy to a fixing temperature fall. Endothermic peak temperature is the value measured by ASTM D3418-82. As for the above-mentioned release agent, it is preferred to use to polymerization nature monomer 100 weight section 0.1 to 20 weight section (further one to 15 weight section).

[0024]As dispersion stabilizer used for this invention, sulfate; barium carbonate, such as barium sulfate and calcium sulfate, Phosphates, such as carbonate; calcium phosphate, such as calcium carbonate and magnesium carbonate; An aluminum oxide, Metallic oxides, such as titanium oxide; Water soluble polymers, such as metal hydroxide; polyvinyl alcohol, such as aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, and a ferric hydroxide, methyl cellulose, and gelatin; an anionic surface-active agent, a nonionic surface-active agent, an ampholytic surface active agent, etc. can be mentioned. Since the dispersion stabilizer containing colloid of metallic compounds, especially metal hydroxide of difficulty water solubility can narrow particle size distribution of a polymer particle and its clear nature of a picture improves, it is [ among these ] preferred. When copolymerization especially of the cross-linking monomer is not carried out, the dispersing agent containing colloid of difficulty water solubility metal hydroxide is preferred in order to improve the dispersion stability of the polymer particle under volatile matter solvent wiping removal, and the fixability of a toner and preservability.

[0025]The dispersing agent containing colloid of difficulty water solubility metal hydroxide, Colloid of the metal hydroxide of difficulty water solubility obtained by adjusting the pH of the solution of a water-soluble polyvalent metal compound to seven or more although there is no restriction by the process, It is preferred to use colloid of the metal hydroxide of difficulty water solubility especially generated by the reaction in the aqueous phase of a water-soluble polyvalent metal compound and hydroxylation alkali metal salt.

[0026]The number particle size distribution D50 (50% accumulated of number particle size distribution) is 0.5 micrometer or less, and, as for colloid of the difficulty water soluble metallic compounds used for this invention, it is preferred that D90 (90% accumulated of number particle size distribution) is 1 micrometer or less. If the particle diameter of colloid becomes large, the stability of a polymerization will collapse and the preservability of a toner will fall.

[0027]Dispersion stabilizer is usually preferably used at a rate of 0.3 to 10 weight section 0.1 to

20 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section. If there are few these rates, it will be difficult to acquire sufficient polymerization stability and the dispersion stability under decompression stripping, and will become easy to generate an aggregate. On the contrary, since toner particle diameter will become fine too much if there are many these rates, it is not desirable.

[0028]<Volatile matter solvent wiping removal> The dispersion liquid of the polymer particle obtained after suspension polymerization by an above-mentioned method are stirred, and volatile matter, such as drainage system carrier fluid in a polymer particle, a remains polymerization nature monomer, and an organic solvent, is reduced. Although what kind of methods, such as the bubbling method, the stripping method, a flushing process, etc. which blow the method and nitrogen which carry out heating under reduced pressure processing, a steam, etc., may be adopted on the occasion of volatile matter removal, a point with good efficiency of volatile matter removal to the decompression stripping method is preferred. According to such a method, since decompression distilling off of the carrier fluid is carried out with a remains polymerization nature monomer, it is possible for it to be efficient and to remove a polymerization nature monomer from a polymer particle. Since the colloid (dispersing agent) used on the occasion of suspension polymerization exists in dispersion liquid and a polymer particle is protected by this dispersing agent, even if it is processing by the temperature conditions more than  $T_g$  of binding resin, condensation of a polymer particle can be prevented.

[0029]In the processing (henceforth decompression stripping treatment) by the decompression stripping method, it carries out in the usually decompressed evaporation tank. In decompression stripping treatment, since volatile matter serves as a gas, a gas will usually be discharged from an evaporation tank outside. When volatile matter serves as a gas, tend to be generated by the bubble in respect of the mind-liquid junction of the polymer particle dispersion liquid in an evaporation tank, but. By carrying out stripping treatment, stirring using the stirring wings which at least the part projected from the oil level of polymerization nature particle dispersion liquid, the foam breaking effect by a mechanical shock will be continuously given to the bubble of a mind-liquid junction side, operation is stable and processing without the adverse effect to toner quality is attained. The stirring wings in the evaporation tank in this invention should just be in the state which at least the part has projected on the oil level of polymer dispersion liquid during a volatile matter solvent wiping removal, and the shape is not limited.

[0030]Although the oil level in a stirring state changes the position according to external factors, such as agitating speed, it is in a stirring state and some stirring wings have just projected it from the oil level. although it is preferred to always have projected [ be / it / under / stirring / letting it pass ] as for projection of stirring wings -- the mixing time whole -- not less than 50%, preferably, if not less than 90% of time and stirring wings have projected intermittently in succession from the oil level more preferably, generating of a bubble can be controlled not less than 70%. In this invention, stirring wings need to be in the state where the part has projected at least to the dispersion-liquid side under stirring. What is necessary is to just be designed as projected from an oil level or more in one of them when there are two or more wings. "The projecting parts" may be which parts, such as a tip, a center, and the central part, by the shape of a stirring wing shape here. The size in particular of the projecting portion was not restricted, either, but at least a part of  $w$  of one more side  $w'$  which makes the neighborhood  $w$  of the wings which are in contact with the oil level  $L$ , this neighborhood, and a pair has just projected from the oil level  $L$ . That is, as long as  $d$  is a positive number among each length ( $d$  and  $d'$ ; all 0 or a positive number) of the portion projected from the oil level  $L$ ,  $d'$  may be 0 ( $w'$  becomes the bottom of an oil level thoroughly). When there are two or more wings, all the wings may project on the oil level, and only some wings may project on the oil level. Suitably, the average value (when there are two or more wings, it is the average value of all those wings) of  $d$  and  $d'$  is not less than 15% more preferably not less than 10% not less than 3% to the shell diameter (diameter) of an evaporation tank (refer to drawing 3).

[0031]As stirring wings used in this invention, although broad paddle wings, broad inclination paddle wings, bloomers gin wings and the modification wings and full zone type wings, wall Wetter wings, etc. are illustrated, for example, Bloomers gin wings, full zone type wings, wall Wetter

wings, and these modification wings are preferred as shape which can respond to the volume change under stripping treatment, mixing dispersion liquid homogeneously. Since it is compatible in the foam breaking effect of homogeneous mixing and an oil level, it can be considered as multi stage wings, and the shape of profile like inclination paddle wings which thought homogeneous mixing as important for inside side of liquid (lower berth), and oil-level side (upper row) can also be made into the shape of a profile like the bloomers gin wings which thought the foam breaking effect as important.

[0032]The end of stripping treatment makes 100% volume of the polymer particle before a stripping treatment start, it is a time of the volume of carrier fluid after processing being 75 to 225% preferably 50 to 250% — from a processing start — usually — it is 3 to 20 hours more preferably for 1 to 30 hours for 0.5 to 50 hours. In decompression stripping treatment, concentration of the polymer dispersion liquid in a system is simultaneously performed by evaporation of carrier fluid, a drainage system medium, and other volatile matter, and recovery.

[0033]On the occasion of stripping, volatilization of volatile matter and recovering efficiency can be made high by heating polymer dispersion liquid. Heating of polymer dispersion liquid can also be performed using the evaporation tank in which the jacket for heat medium circulation was formed, using the evaporation tank which provided the heat exchanger in the inside, using the evaporation tank which connected the external heat exchanger, by blowing heat gas into an evaporation tank, etc. The method of using the evaporation tank in which the jacket for heat medium circulation was formed among these heating methods is preferred.

[0034]the temperature (\*\*) of polymer dispersion liquid — the relation between the dispersion-liquid temperature  $T_s$  (\*\*) and the glass transition temperature  $T_g$  of the polymer particle concerned (\*\*) —  $T_g \leq T_s < 100$  \*\* — desirable —  $T_g \leq T_s \leq$  — it is desirable to make it become about 1 law at  $T_g + 5$  \*\*  $\leq T_s \leq 85$  \*\* more preferably 90 \*\*. Since evaporation will decrease if  $T_s$  is lower than  $T_g$ , and also movement of the remains polymerization nature monomer in the inside of a polymer particle becomes extremely slow, the removing speed of a remains polymerization nature monomer falls remarkably. As for this viewpoint to  $T_s$ , it is more desirable than  $T_g$  to set up not less than 5 \*\* highly. If  $T_s$  is higher than 100 \*\*, the dispersion stability of a polymer particle will fall with heat, and scaling to an aggregate, a tank can wall, or an agitator will increase during processing. It is based on lowest  $T_g$  when there are two or more  $T_g$ (s) of the binding resin generated by the polymerization of a polymerization nature monomer.  $T_g$  is a value measured with a differential scanning calorimeter (DSC) here.

[0035]Although the pressure in an evaporation tank is determined by the relation between treatment temperature and the steam pressure of carrier fluid (usually water), it is good to adjust a pressure suitably in this invention. 50 to 500 torr, if a pressure is the range of 150 – 400torr, it is usually preferably preferred at condensation of a toner, scaling to a container wall, and the point that can prevent foaming efficiently. Since the dispersion liquid of a polymer particle will be considerably heated to an elevated temperature when using heating apparatus, such as a heat exchanger, by too high a pressure, the dispersion stability of the polymer particle of the polymer dispersion liquid in a heating apparatus portion may fall, and scaling to an aggregate or a container wall may increase during processing. By too low a pressure, since a pressure becomes low to the steam pressure of carrier fluid at treatment temperature, vapor-liquid equilibrium may shift at a stretch at the gas side, boil of the volatile matter of carrier fluid or others may begin from the inside of polymer dispersion liquid in an evaporation tank, and control of a bubble may become difficult.

[0036]In this invention, since the renewal of an interface of the polymer particle in dispersion liquid and a carrier fluid object is promoted and evaporation of a remains polymerization nature monomer is urged, it is a range which does not destabilize the balance of the temperature of a system, or a pressure, and decompression stripping treatment can be carried out, blowing a gas into the liquid phase in an evaporation tank. The gas in particular to blow is not limited and a steam, dry air, nitrogen, argon, helium, carbon dioxide, etc. are mentioned. It is [ among these ] preferred that it is nonflammable gas. When blowing the above-mentioned gas, the temperature of the meaning of the prevention from condensation of a polymer particle to a gas has a preferred temperature below 100 \*\*.



[0037]In this invention, after a volatile matter solvent wiping removal, the usual drying, washing, and a drying process are performed and the dry particles (toner) of a polymer are obtained. Less than 70 ppm of remains polymerization nature monomers of the obtained particles are 60 ppm or less preferably.

[0038](2) In a remains polymerization nature monomer, 60 ppm or less and mobility can obtain preferably less than 70 ppm of polymerization process toner of polymerization-process-toner this invention not less than 55% by not less than 60% of method which is a spherical toner substantially and was mentioned above. Volume average particle diameter ( $d_v$ ) a spherical toner substantially [ this invention ] 3–15 micrometers, it is 5–10 micrometers preferably — the ratio ( $d_v/d_n$ ) of volume average particle diameter to number average particle diameters ( $d_n$ ) — 1–1.4 — it being 1–1.3 preferably and, The ranges of the value ( $S_c/S_r$ ) which broke the area ( $S_c$ ) of the circle of particles which made maximum length the diameter absolutely by the real project area ( $S_r$ ) of particles are 1–1.3, and a BET specific surface area — ( $A$  [ $m^2/g$ ]) and number average particle diameters — it is desirable for the product ( $A \times d_n \times D$ ) of ( $d_n$ ) [ $\mu m$ ] and true specific gravity ( $D$ ) to be a thing of the range of 5–10. 100,000 poise or less of melt viscosity [ 0.1–100,000 poise of ] in 120 \*\* of especially desirable polymerization process toner is 10,000–80,000 poise more preferably. What is necessary is just to measure measurement of viscosity using a flow tester. According to the toner with such melt viscosity, high definition is realized also by printing at a high speed.

[0039]It is desirable to restrict the amount of residual metals (ion) in polymerization process toner furthermore. When metal (ion), such as magnesium and calcium, remains in a toner especially, under a high-humidity condition, moisture absorption is caused, and the mobility of a toner may be reduced or it may have an adverse effect on image quality. What has the few content in the toner of magnesium and calcium (only henceforth residual metals) which remained in such a toner can give good image quality without high printing density and fogging also under a high-humidity/temperature condition with the high speed machine which can print ten or more sheets in 1 minute. 170 ppm or less of the amounts [ 150 ppm or less of ] of residual metals are 120 ppm or less especially preferably more preferably. What is necessary is to use washing dehydrators, such as a continuous system belt filter and siphon peeler type SENTORI fuzee, etc., to dry and wash and just to dry in the drying stage of the toner production process mentioned above, for example, in order to reduce residual metals. The ratio ( $d_v/d_n$ ) of volume average particle diameter to number average particle diameters ( $d_n$ ) can also be adjusted by classifying the particles after desiccation or devising a drop granulation stage etc. Values, such as quantity of a remains polymerization nature monomer, mobility, particle diameter, and the amount of residual metals, are values measured by the method of the example mentioned later here.

[0040]The capsule toner which has a layer system which consists of core material and a shell substance with a glass transition point higher than the core material which covers this is preferred in respect of preservability. The electrostatic property of particles, mobility, preservation stability, etc. can be adjusted by giving the polymerization process toner of this invention to an externally adding process furthermore, adhering and making an additive agent (henceforth an external additive) lay underground on the surface of particle toner.

[0041]As an external additive, an inorganic particle, organic-acid-salt particles, and organic resin particles are mentioned. As an inorganic particle, a silica dioxide, an aluminum oxide, titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, barium titanate, strontium titanate, etc. are mentioned, and those, such as zinc stearate and calcium stearate, is mentioned as organic-acid-salt particles. As organic resin particles, methacrylate polymer particles, acrylic ester polymer particles, The core shell type particles etc. in which styrene methacrylic-acid-ester copolymer particles, styrene acrylic ester copolymer particles, and a core were formed in with the methacrylic-acid-ester copolymer, and shell was formed with the styrene polymer are mentioned. An inorganic oxide particle, especially silica dioxide particles are [ among these ] preferred.

[0042]Especially the silica dioxide particles by which could carry out hydrophobing processing of these particle surfaces, and hydrophobing processing was carried out are preferred. Although the quantity in particular of an external additive is not limited, it is usually 0.1 to 6 weight section to

toner 100 weight section. An external additive may be used combining two or more sorts. When using combining an external additive, the method of combining the inorganic particles or inorganic particle which differs in mean particle diameter, and organic resin particles is preferred. In order to make an external additive adhere to said polymer particle, it teaches mixers, such as a Henschel mixer, and an external additive and particle toner are agitated and are usually performed.

[0043]

[Example]The manufacturing method of this invention is explained still in detail, while an example is shown, but this invention is not limited only to the following examples. A part and % are weight references as long as there is no notice especially.

[0044]The valuation method performed in this example is as follows.

(Endothermic peak temperature) It measured based on ASTM D3418-82. The DSC curve measured the peak top of the curve obtained when carrying out temperature up by a part for 10 \*\*/in temperature speed as an endothermic peak. The used differential scanning calorimeter is "SSC5200" by the SEIKO electronic industry company.

[0045](Particle diameter) The ratio (dv/dp) with the volume average particle diameter (dv) of a polymer particle (particle toner) and particle size distribution, i.e., volume average particle diameter, and mean particle diameter (dp) measured the multi-sizer (made by a coal tar company). Measurement by this multi-sizer was performed on diameter:of aperture100micrometer, the medium:iso ton II, 10% of concentration, and measurement-particles number:100000 piece conditions.

[0046](Quantity of a remains polymerization nature monomer) Gas chromatography, it measured by the following method by the following condition.

Column: TC-WAX, 0.25 mm x 30 m

column temperature: -- 80 \*\* injection temperature: -- 200 \*\*FID detection side temperature: -

- 200 \*\* [0047]After having weighed precisely the toner 0.7g after the polymer particle before the desiccation after dehydrating treatment which carried out humidity, or desiccation to a 1-mg unit, adding methanol and distributing ultrasonically, the volume was set at 10 ml with methanol, and at the room temperature, it settled for 24 hours and extracted. Subsequently, after settling insoluble matter by centrifugal separation, supernatant liquid 2mul was poured into the gas chromatograph, and remains of the polymerization nature monomer were checked. The standard sample for fixed quantity was used as the methanol solution of each monomer. The amount of remains polymerization nature monomers in the polymer particle before after-drying desiccation was computed as a ratio to the pure solid content in the sample which carried out humidity. At the same time as pure solid content isolates preparatively the polymer particle which carried out humidity for the \*\* above-mentioned sample tuning, weighing 1 g precisely to a 1-mg unit -- \*\* -- weighing precisely the solid content weight which obtained this by heating it for 30 minutes about 200 \*\* with the infrared lamp, and computing a pure solid content rate from the weight differences before and behind \*\* desiccation -- \*\* -- the polymer particle weight which was used for the amount measurement of remains polymerization nature monomers and which carried out humidity was multiplied by this rate, and it was searched for. On the other hand, the amount of remains polymerization nature monomers in the polymer particle after desiccation computed the polymer particle after drying as a ratio to the weight of the polymer particle produced by drying for 10 hours at 45 \*\* with the dryer.

[0048](Mobility) Three sorts of screens which are 150 micrometers, 75 micrometers, and 45 micrometers respectively are put on this order from a top, and an opening weighs precisely 4g of developers measured to the top plus sieve, and carries them. Subsequently, after vibrating three sorts of these piled-up screens for 15 seconds on condition of the oscillating intensity graduation 4 using granular material measuring apparatus (the Hosokawa micron company make; trade name "powder tester"), the weight of the developer which remained in each plus sieve is measured. A fluid value is computed by putting each measured value into following formula \*\*, \*\*, and \*\*. It measured 3 times per one sample, and the average value was calculated.

Formula : \*\* a = [(developer weight (g) which remained in a 150-micrometer screen) / 4g]

x100 \*\* b = [(developer weight (g) which remained in a 75-micrometer screen) / 4g] x100 x 0.6 \*\* c =

[(developer weight (g) which remained in a 45-micrometer screen) /4g] x100x0.2 mobility (%) =100 - (a+b+c)

[0049](The amount of residual metals) The quantitative analysis of the magnesium ion of metallic-compounds origin used as dispersion stabilizer was carried out using the inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectroscopy device (ICP) (made by a SEIKO electronic company).

[0050](Melt viscosity) Using the flow tester (the Shimadzu make, CFT-500C), it measured by the following measuring condition and the melt viscosity at 120 \*\* was measured. starting temperature: — 35 \*\*, and part [ for /] and heating-rate:3 \*\* preheating time: 5 minutes, cylinder pressure:10.0 kg-f/cm<sup>2</sup>, dice diameter:0.5mm, dice 1.0 mm in length, shearing stress:2.451x10<sup>5</sup>Pa, and sample input:1.0-1.3g [0051](Evaluation of image quality) - Environment dependency (H/H, L/L)

The modified printer which converted the printer (12-sheet opportunity) of commercial one ingredient of nonmagnetic development system so that fixing temperature could be adjusted is used, Perform continuous printing from the first stage under each environment of 35 \*\*x80RH% (H/H) environment and 10 \*\*x20RH% (L/L) environment, and printing density with a reflection density plan (made in Macbeth) or more by 1.3. And fogging of the nonimage area on the photo conductor measured with the whiteness degree plan (made by Nippon Denshoku) counted the continuous printing number of sheets which can maintain 15% or less of image quality. When the whiteness degree B after printing and the whiteness degree before printing were set to A, the fogging value computed in the formula of fogging (%) =(A-B) (/A) x100 was used.

[0052](Evaluation of a bad smell) In the above-mentioned image evaluation, organic-functions evaluation of the bad smell of the monomer near a print paper exit was carried out by five healthy persons. It was considered as (O) five persons do not feel the bad smell of a monomer, (\*\*) as which 1-2 persons sense the bad smell of a monomer, and (x) as which three or more persons sense the bad smell of a monomer.

[0053][Example 1] The polymerization nature monomer for cores which consists of 80.5 copies of styrene, and 19.5 copies of n-butyl acrylate (Tg of the copolymer produced by carrying out copolymerization of the monomer of these = 55 \*\*), a polymethacrylic-acid-ester macro monomer (the Toagosei chemical industry company make.) A trade name "AA6", Tg = 94 \*\* 0.3 copy, 0.5 copy of divinylbenzene, 1.2 copies of t-dodecyl mercaptans, and carbon black (the Mitsubishi Chemical make.) Trade name "#25B" Seven copies, one copy of charge controlling agent (the Hodogaya chemicals company make, trade name "SUPIRON black TRH"), Wet milling was performed for two copies of release agents (the Fischer Tropsch wax, made in Southall, trade names "paraph lint spray 30", endothermic-peak temperature: 100 \*\*) using the MEDEYA type wet grinding mill, and the polymerization nature monomer composition A for cores was obtained.

[0054]On the other hand, the solution which dissolved 6.2 copies of sodium hydroxide (hydroxylation alkaline metal) in 50 copies of ion exchange water is gradually added under stirring in the solution which dissolved 10.2 copies of magnesium chlorides (water-soluble polyvalent metallic salt) in 250 copies of ion exchange water, The magnesium hydroxide colloid (metal hydroxide colloid of difficulty water solubility) dispersion liquid A were prepared. When the particle size distribution of the generated above-mentioned colloid was measured with the SALD particle-size-distribution measuring instrument (made by Shimadzu Corp.), as for particle diameter, D50 (50% accumulated of number particle size distribution) was 0.35 micrometer, and D90 (90% accumulated of number particle size distribution) was 0.62 micrometer.

[0055]On the other hand, two copies of methyl methacrylate (Tg = 105 \*\*) and 65 copies of water were micro-disperse-ization-processed with the ultrasonic emulsification machine, and the water dispersion A of the polymerization nature monomer for shell was obtained. As for the particle diameter of the drop of the polymerization nature monomer for shell, D90 was 1.6 micrometers.

[0056]The polymerization nature monomer composition A for cores is fed into the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid A obtained by the above, stirring until a drop is stabilized —

there — polymerization initiator: *n*-butyl par \*\*\*\*\*-\*\*\*\* butyrate (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make.) Quantity shearing stirring during 30 minutes was carried out at the number of rotations of 15,000 rpm after 6 copies of trade name "par butyl IB" addition using EBARAMAIRUDA (Ebara [ Corp. ] make: trade name), and the drop of the monomeric mixture was corned. The water dispersion of this corned monomeric mixture is put into the reactor equipped with stirring wings. After it makes a polymerization reaction start at 85 \*\* and polymerization conversion reaches to about 100%, 0.3 copy of water-soluble initiator (the Wako Pure Chem make, trade name "VA-086" = 2,2'-azobis (2-methyl- N -(2-hydroxy ethyl)-propionamide)) was dissolved in the water dispersion A of said polymerization nature monomer for shell, and it was put into the reactor. After continuing a polymerization for 4 hours, the reaction was suspended and the water dispersion of the polymer particle was obtained.

[0057] The water dispersion of the polymer obtained by the above was supplied to the evaporation tank with an agitator in which inclination paddle wings were installed as upper row wings as modification bloomers gin wings (drawing 1, two references) and lower-berth wings, and the inside of an evaporation tank was made decompression to 290 torr. Then, it heated to 75 \*\*, stirring dispersion liquid. Decompression stripping was performed, decompression was solved 5 hours afterward, with this condition held, and dispersion liquid were cooled to 25 \*\*. Although volume fell by evaporation during decompression stripping, some upper row wings are always stirred in the state where it projected from the oil level, during processing, and generating of the bubble in an oil level was not accepted. The scale buildup to the inside of the amount increase of aggregates in the polymer dispersion liquid after decompression stripping and an evaporation tank and an agitator was not accepted.

[0058] Agitating the water dispersion of the core shell type polymer particle obtained by the above, sulfuric acid washed (for 25 \*\* and 10 minutes), and pH of the system was made or less into 4.5. This water dispersion was filtered, and the continuous system belt filter (the Sumitomo Heavy Industries, Ltd. make, trade name "eagle filter") was used, it dried and washed, and filtering separation of the solid content was carried out. Then, it dried at 45 \*\* with the dryer for 10 hours, and the core shell type polymer particle was obtained. Before drying with a dryer, the amount of remains polymerization nature monomers in a next polymer particle was measured.

[0059] To 100 copies of polymer particles obtained by the above, 0.8 copy of silica (the Degussa AG make, trade name "RX200") with a mean particle diameter of 14 nm which carried out hydrophobing processing was added, and it mixed to them using the Henschel mixer, and was considered as the toner for electro photography. The obtained toner was evaluated. A measurement result and an evaluation result are shown in Table 1.

[0060] [Example 2] The toner for electro photography was obtained like Example 1 except having made time of decompression stripping treatment into 10 hours. The scale buildup to the inside of the amount increase of aggregates in bubble generating under decompression stripping and the polymer dispersion liquid after decompression stripping and an evaporation tank and an agitator was not accepted. A measurement result and an evaluation result are shown in Table 1.

[Example 3] The polymerization nature monomer for cores (*T<sub>g</sub>* of the copolymer produced by carrying out copolymerization of the monomer of these = 48 \*\*) which consists of 77 copies of styrene, and 23 copies of *n*-butyl acrylate, Seven copies of carbon black (the Mitsubishi Chemical make, trade name "#25"), a 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid content copolymer (*M<sub>w</sub>*=21,000 and 87% of a styrene ratio) 10% of *n*-butyl acrylate ratio, one copy of 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid 3% ratio, After agitating and mixing with the usual agitating device, uniform dispersion of 0.3 copy of divinylbenzene and 0.5 copy of polymethacrylic-acid-ester macro monomer (the Toagosei chemical industry company make, trade names "AA6", *T<sub>g</sub>* = 94 \*\*) was carried out with the media type dispersion machine. The pentaerythritol = tetra Millis Tait 10 copy was added, and it mixed, dissolved in the above-mentioned dispersion liquid, and the polymerization nature monomer composition B for cores was obtained.

[0061] Except preparation of the magnesium hydroxide colloid B having made quantity of the magnesium chloride 9.5 copies, and having made quantity of sodium hydroxide 5.8 copies, When it carried out like Example 1 and particle size distribution as well as Example 1 was measured, as

for particle diameter, D50 (50% accumulated of number particle size distribution) was 0.36 micrometer, and D90 (90% accumulated of number particle size distribution) was 0.80 micrometer. On the other hand, two copies of methyl methacrylate and 30 copies of water were micro-disperse-ization-processed with the ultrasonic emulsification machine, and the water dispersion B of the polymerization nature monomer for shell was obtained. D90 was 1.6 micrometers when the particle diameter of the drop of the polymerization nature monomer for shell was measured with the SALD particle-size-distribution measuring instrument (made by Shimadzu Corp.) particle-size-distribution measuring instrument. The above-mentioned polymerization nature monomer composition B for cores was fed into the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid B obtained by the above, The water dispersion of the polymer was obtained like Example 1 except having used what dissolved in the water dispersion B of the polymerization nature monomer for shell as a water dispersion of the polymerization nature monomer for shell, and dissolved 0.3 copy of ammonium persulfate in 65 copies of distilled water as a water-soluble initiator.

[0062]About the obtained water dispersion, decompression stripping treatment was carried out like Example 1. pH of the system at the time of acid cleaning was made or less into four, and the core shell type polymer particle was obtained like Example 1 except having made desiccation into one whole day and night. To 100 copies of core shell type polymer particles obtained by the above, 0.6 copy of colloidal silica (made by trade name "RX200" Japan Aerosil) which carried out hydrophobing processing was added, and it mixed to them using the Henschel mixer, and was considered as the toner for electro photography. The scale buildup to the inside of the amount increase of aggregates in generating of the bubble under decompression stripping and the polymer dispersion liquid after decompression stripping and an evaporation tank and an agitator was not accepted. A measurement result and an evaluation result are shown in Table 1.

[0063][Example 4] The toner for electro photography was obtained like Example 3 except having made time of decompression stripping treatment into 10 hours. The scale buildup to the inside of the amount increase of aggregates in generating of the bubble under decompression stripping and the polymer dispersion liquid after decompression stripping and an evaporation tank and an agitator was not accepted. A measurement result and an evaluation result are shown in Table 1.

[0064][Comparative example 1] The suspension polymerization toner for electro photography was obtained like Example 1 except not having performed decompression stripping treatment. Although 55 \*\* and volume average particle diameter had [ the glass transition temperature of the obtained toner ] narrow particle size distribution at 7.2 micrometers, as for the amount of remains styrene, 102 ppm and the amount of remains methyl methacrylate of 360 ppm and the amount of remains n-butyl acrylate were 56 ppm, and bad smell evaluation was x. A result is shown in Table 1.

[Comparative example 2] The suspension polymerization toner for electro photography was obtained like Example 3 except not having performed decompression stripping treatment. The volume average particle diameter of the obtained toner had narrow particle size distribution at 7.1 micrometers, as for the amount of remains styrene, 78 ppm and the amount of remains methyl methacrylate of 205 ppm and the amount of remains n-butyl acrylate were 42 ppm, and bad smell evaluation was \*\*. A result is shown in Table 1.

[Comparative example 3] When the same decompression stripping treatment as Example 1 was tried as a state which used the stirring wings of the mixing tank with an agitator as inclination paddle wings also with the upper row and the lower berth, and always hid any wings into liquid during processing, foaming by an oil level is intense and desired decompression stripping treatment was impossible. For this reason, the toner condensed and image output was not completed.

[0065]

[Table 1]

(表 1)

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
蒸発タンク内 温度 (°C)	75	75	75	75	—	—
圧力 (torr)	290	290	290	290	—	—
時間 (hr)	5	10	5	10	—	—
重合トナー						
dv (μm)	7.1	6.8	7.3	7.1	7.2	6.9
dv/dφ	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
T <sub>g</sub> (°C)	0	2	6	6	5	4
流動性 (%)	55	56	48	48	55	48
残留金属 (ppm)	65	68	63	62	48	42
溶解粘度 (×10 <sup>4</sup> ポイズ)	78	100	96	81	140	90
乾燥前						
ST	76	39	148	78	—	—
BA	0	0	0	0	—	—
MMA	0	0	0	0	—	—
乾燥後						
ST	50	30	69	48	360	205
BA	0	0	0	0	102	78
MMA	0	0	0	0	56	42
画質						
H/H (枚)	12000	11000	10000	12000	9000	9000
L/L (枚)	13000	13000	11000	13000	10000	10000
臭気	○	○	○	○	×	△

1) 単位は何れも ppm

ST : スチレン

BA : ブチルアクリレート

MMA : メチルメタクリレート

[0066]Decompression stripping under specific stirring conditions could remove the polymerization nature monomer from the above result efficiently, and it checked that polymerization process toner excellent in the mobility which moreover does not have condensation of particles, either was obtained.

[0067]

[Effect of the Invention]By using the toner for electro photography of this invention, continuation high-speed printing in a state with little influence of the environment on a bad smell etc. is realized.

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure explaining the shape where modification bloomers gin stirring wings were seen from the right.

[Drawing 2]It is a figure explaining the shape where modification bloomers gin stirring wings were seen from the left.

[Drawing 3]It is a figure explaining measurement of the length of the portion projected from the oil level of wings.

[Description of Notations]

w: Neighborhood of the wings which are in contact with the oil level

w': One more side which makes w and a pair

L: Oil level

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

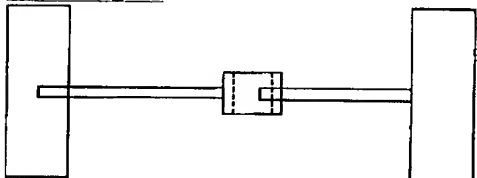
3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

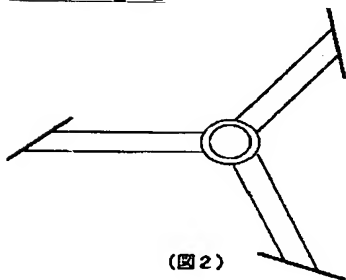
---

[Drawing 1]



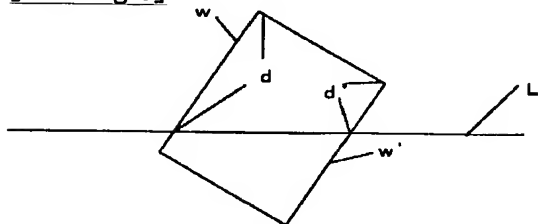
(図1)

[Drawing 2]



(図2)

[Drawing 3]



(図3)

---

[Translation done.]

---